Über

O-Oxychlorphosphine

und

O-Chlorphosphine des Pseudocumenols.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt

von

Rudolf Jedamski

aus

Passenheim (Ost-Pr.).

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit und Verehrung

gewidmet

vom Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0106

Einleitung.

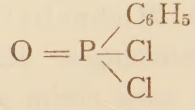
Im Jahre 1876 berichtete A. Michaelis[1] zuerst über organische Phosphorverbindungen der aromatischen Reihe und benannte nach einem spätern Vorschlage[2] die einwertigen Reste des Phosphorchlorürs — PCl_2 und Phosphoroxychlorids — $POCl_2$ mit „Chlorphosphin“ und „Oxychlorphosphin.“ Beide Gruppen liessen sich in Verbindung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, mit ihrem Phosphoratom direkt an den Kohlenstoff des Kerns binden. Ihre bequemste Darstellungsweise beruhte auf der Wechselwirkung des betreffenden Kohlenwasserstoffes und Phosphorchlorür bei Gegenwart von Chloraluminium. Eine grosse Anzahl dieser aromatischen Chlorphosphine ist von Michaelis und seinen Schülern dargestellt und in eingehendster Weise untersucht worden. Noack[3], der die Einwirkung von Phosphorchlorür auf Pheno untersuchte, ohne den vermittelnden Einfluss von Chloraluminium, erhielt eine Reihe von Substanzen,

[1] Annalen 181, 265.
[2] Annalen 260, 1.
[3] Annalen 218, 85.

die eine interessante Isomerie mit den von Michaelis dargestellten Verbindungen zeigte.

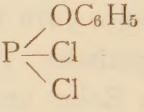
Während in diesen, wie oben bereits erwähnt, der Phosphor direkt an den Kohlenstoff des Benzolkerns gebunden ist, war in den Verbindungen Noack's das Phosphoratom der — PCl_2 Gruppe durch Vermittlung von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Kerns verbunden. Z. B.

von Michaelis:

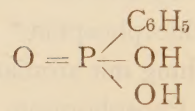


Phosphenyloxychlorid.

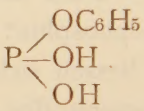
von Noack:



Monophenylphosphorigsäurechlorid.



Phosphenylsäure.



Monophenylphosphorigsäure.

Michaelis[1] nannte diese den Chlorphosphinen isomeren Verbindungen O-Chlorphosphine und O-Oxychlorphosphine, und je nachdem im PCl_3 und $POCl_3$ ein, zwei oder drei Chloratome durch Radikale ersetzt waren, primäre, sekundäre O-Chlorphosphine bezw. O-Oxychlorphosphine und tertiäre O-Phosphine bezw. O-Phosphinoxyde.

Jacobsen[2] stellte zuerst die Phenol O-Oxychlorphosphine und die entsprechenden Säuren dar; die tertiäre Verbindung erhielt er aus den höher

[1] Berichte 27. 2557.
[2] Berichte 8. 1521.

siedenden Fraktionen durch Einwirkung gleicher Moleküle Phenol und Phosphoroxychlorid.

Rapp[1] stellte dagegen das tertiäre Phenol O-Phosphinoxyd aus den berechneten Mengen in besondern Operationen dar.

Derselbe[2] dehnte seine Untersuchungen auch auf das Parakresol aus und erhielt das primäre Parakresol O-Oxychlorphosphin mit der entsprechenden Säure wie das tertiäre O-Phosphinoxyd.

Hoffmann[3] gelang es, aus dem Rückstande, der ihm bei der Rektifikation der primären Verbindung nach dem Verfahren von Rapp hinterblieb, das secundäre O-Oxychlorphosphin des Parakresols wie die entsprechende Säure zu erhalten.

1894 erhielt Knauer[4] die O-Chlor- und O-Oxychlorphosphine der zweiatomigen Phenole, des Brenzkatechin, Resorcin und Hydrochinon.

Kunz[5] stellte die O-Chlor- und O-Oxychlorphosphine der beiden Naphtole (α und β) her und in ergiebiger Weise deren Derivate, Säuren, Salze, Ester und Phenylhydrazide.

In meinen Versuchen über die O-Oxychlorphosphine und O-Chlorphosphine des Pseudocumenols bin ich, wie weiter unten angegeben wird, von der immerhin ziemlich umständlichen Darstellungsweise der secundären Verbindungen, wie Hoffmann sie

---

[1] Annalen 224. 157.
[2] Annalen 224. 168.
[3] Dissertation Rostock 1895.
[4] Dissertation Rostock 1894.
[5] Dissertation Rostock 1895.

angab, abgewichen und gelangte von meiner primären Verbindung ausgehend, schnell und leicht zum sekundären Produkt.

Ebenso führte meine Darstellungsweise der tertiären O-Phosphinoxyde und O-Phosphine durch Einwirkung von zwei Molekülen des betreffenden Phenols auf die primäre Verbindung leicht zum Ziele.

Die Ausführungen Hoffmanns[1] über stickstoffhaltige Derivate der O-Oxychlorphosphine des Parakresols, der sie als sehr beständige, schön krystallisierende Körper bezeichnet hat, fand ich in denen des Pseudocumenols in jeder Weise bestätigt.

Im Verlauf meiner Untersuchungen über die O-Chlorphosphine des Pseudocumenols fand ich unter anderm, dass diese Verbindungen nicht allein Chlor addierten, wie Anschütz und Emery[2] beim Phenol und Hoffmann[3] beim Parakresol zeigten, sondern auch durch Addition von Schwefel das betreffende Sulfochlorid und mit Jodmethyl ein Tripseudocumenolphosphoniumjodid lieferten, welch letzteres mit verdünnter Natronlauge eine interessante Spaltung ergab.

Die Resultate meiner Untersuchungen erlaube ich mir im Nachstehenden wiederzugeben.

---

[1] Dissertation Rostock 1895.
[2] Annalen 239, 309.
[3] Dissertation Rostock 95.

Experimenteller Teil.

I. O-Oxychlorphosphine des Pseudocumenols.

Als Ausgangsmaterial für meine Versuche stellte ich mir aus krystallisiertem Pseudocumidin nach dem Verfahren von Auwers[1] ein völlig wasserfreies Pseudocumenol dar.

Primäres Pseudocumenol O-Oxychlorphosphin.

$C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2$.

Die Einwirkung eines Moleküls Phosphoroxychlorid auf ein Molekül Pseudocumenol verläuft der Theorie nach im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3OH + POCl_3 = C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2 + HCl.$$

Zur Darstellung wandte ich jedoch nicht molekulare Mengen an, sondern zur Erzielung einer grössern Ausbeute Phosphoroxychlorid im Über-

[1]) Berichte 28, 2902.

schuss — auf 13,6 gr Pseudocumenol 20 gr $POCl_3$ — Beobachtungen, die bereits Anschütz, Kunz, Hoffmann gemacht haben.

Die abgewogene Menge Pseudocumenols trug ich in Portionen von 2—3 gr unter Umrühren in Phosphoroxychlorid ein, wobei die Krystalle sich lösten, ohne dass jedoch eine Reaktion eintrat. Beim Erhitzen des Gemisches am Rückflusskühler, den ich zur Abhaltung jeder Feuchtigkeit mit einem Chlorcalciumrohre versehen hatte, im Ölbade, ging die Einwirkung unter starker Entwicklung von Salzsäure vor sich. Nach mehreren (3) Stunden liess dieselbe zwar nach, jedoch wurde zur vollständigen Beendigung der Reaktion noch 7 Stunden bei einer Temperatur des Ölbades von 185° C. weiter erhitzt, und das braune Reaktionsprodukt alsdann der Destillation im Vakuum unterworfen. Nachdem zuerst kleine Mengen unzersetzten Phosphoroxychlorids übergegangen waren, erhielt ich bei 10 mm Druck zwischen 150—153° C eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, deren Analyse die gesuchte Verbindung ergab.

Chlorbestimmung:

0,4711 gr Substanz lieferten 0,5285 gr AgCl. Für $C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2$

Berechnet:	Gefunden:
28,06% Cl.	27,90% Cl.

Das specifische Gewicht betrug bei 15° C. 1,2865.

Mit Äther, Benzol, Chloroform, mischt sich das primäre Pseudocumenol O-Oxychlorphosphin in jedem

Verhältnis, mit Alkoholen liefert es unter Erwärmung Ester entsprechend der Gleichung: Z. B.

$$C_6H_2(CH_3)\,OPOCl_2 + 2\,C_2H_5.OH = C_6H_2(CH_3)\,OP(OC_2H_5)_2{=}O + 2\,HCl.$$

in kochendem Wasser ist es löslich unter Säurebildung:

$$C_6H_2(CH_3)_3\,OPOCl_2 + 2\,HOH = C_6H_2(CH_3)_3\,OPO(OH)_2 + 2\,HCl.$$

Secundäres Pseudocumenol O-Oxychlorphosphin.

$(C_6H_2(CH_3)_3\,O)_2POCl.$

Während die Darstellung sekundärer O-Oxychlorphosphine z. B. des Phenols — Jacobsen[1] — des Parakresols — Rapp[2], Hoffmann[3] — bis dahin aus den höher siedenden Produkten der Einwirkung molekularer Mengen der erwähnten Phenole und Phosphoroxychlorid erhalten, mit Schwierigkeiten verknüpft war, gelangte ich durch Einwirkung von einem Molekül Pseudocumenol auf ein Molekül meines primären O-Oxychlorphosphins sehr leicht dazu. Die Reaktion verlief nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3\,OPOCl_2 + C_6H_2(CH_3)_3\,OH = \begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3\,O \\ C_6H_2(CH_3)_3\,O \end{matrix}\!\!>P{=}O + HCl.$$

Die abgewogenen Mengen je eines Moleküls wurden am Rückflusskühler mit aufgesetztem Chlorcalciumrohre im Ölbade bei 220° C. 15 Stunden bis zum

[1] Berichte 8. 1522.
[2] Annalen 224. 170.
[3] Dissertation Rostock 1895.

Aufhören der Salzsäurenentwicklung erhitzt, und das dickflüssige Produkt hierauf im Vakuum destilliert. Zwischen 254—256° C. und 19 mm Druck erhielt ich ein einheitliches, dickflüssiges, etwas gelbliches Liquidum, welches durch die Analyse als die sekundäre Verbindung nachgewiesen wurde. Das spec. Gewicht betrug bei 15° C. = 1,1839.

Chlorbestimmung:

0,3198 gr Substanz ergaben 0,1314 AgCl. Für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2POCl$.

Berechnet:	Gefunden:
10,07 % Cl.	10,16 % Cl.

Mit Äther, Benzol, Chloroform ist die sekundäre Verbindung in jedem Verhältnis mischbar, mit Alkoholen bildet sie unter Erwärmen Ester. Mit Wasser zersetzt sie sich bedeutend schwerer als die primäre Verbindung, selbst mit verdünnten Alkalien erst nach längerem Schütteln und Erhitzen.

Tertiäres Pseudocumenol O-Phosphinoxyd.

$$\begin{matrix} C_6H_5(CH_3)_3O \\ C_6H_2(CH_3)_3O \\ C_6H_2(CH_3)_3O \end{matrix} \!\!>\!\! P = O.$$

Analog der Darstellungsweise des sekundären Körpers erhielt ich das tertiäre O-Phosphinoxyd durch Einwirkung von 2 Molekülen Pseudocumenol auf 1 Mol. $C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2$. Ich erhitzte die berechneten Mengen am Rückflusskühler 24 Stunden im Ölbade auf 200° C. Unter Entwicklung von Salzsäure blieb als Endprodukt eine zähe, dicke Flüssig-

keit, die im Vakuum fraktioniert wurde. Nachdem unwesentliche Mengen der sekundären Verbindung übergegangen waren, unterbrach ich bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von 300° C. die Destillation und behandelte den Rückstand wiederholt mit verdünnter Natronlauge und Wasser. In eine Kältemischung gestellt, erstarrte er zu einem festen Kuchen, welcher nun mit 96 % Alkohol ausgezogen wurde. Nach Verdunstung desselben hinterblieben schöne Krystalle, die wiederholt aus Alkohol unkrystallisiert und auf Thonplatten getrocknet wurden. Sie konnten jedoch, auch wenn die Lösung mit Kohle gekocht wurde, nicht ganz von anhängenden harzigen Substanzen befreit werden, sodass sie eine schwach gelbe Farbe besassen.

Sie sind löslich in Äther, Alkohol, Chloroform und Benzol, unlöslich in Wasser.

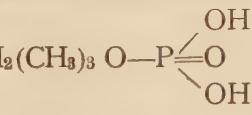
Der Schmelzpunkt liegt bei 64° C.

Phosphorbestimmung:

0,1783 gr Substanz lieferten 0,0408 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,011394 P. Für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_3 \equiv P = O$.

Berechnet:	Gefunden:
6,85 % P.	6,38 % P.

Pseudocumenol O-Phosphinsäure.



Zur Darstellung wurde primäres Pseudocumenol

O-Oxychlorphosphin in heisser Natronlauge gelöst und die Auflösung mit überschüssiger verdünnter Salpetersäure versetzt. Die Pseudocumenol O-Phosphinsäure fiel als dickes Öl zu Boden, wurde in Äther aufgenommen, bis zur Entfernung jeder Chlorreaktion mit Wasser gewaschen und die ätherische Lösung in einen Exsikkator gebracht. Nach Verdunstung des Äthers hinterblieb eine ölige Masse, die selbst in einer Kältemischung nicht erstarrte, jedoch auf Zusatz von Benzol ein weisses Krystallmehl abschied, welches wiederholt mit Benzol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert die reine Säure ergab.

Phosphorbestimmung.

0,1944 gr Substanz ergaben 0,0986 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,02754 P

für $C_6H_2(CH_3)_3O—P\begin{matrix}OH\\=O\\OH\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
14,35 % P.	14,16 % P.

Der Schmelzpunkt der Säure liegt zwischen 159—160° C. Sie ist leicht löslich in Wasser, Äther, Chloroform, Alkohol, unlöslich in Benzol und krystallisiert in langen, weissen Nadeln.

Das Kupfersalz der Pseudocumenol O-Phosphinsäure

$$C_6H_2(CH_3)_3OP\begin{matrix}O\\=O>Cu\\O\end{matrix}$$

scheidet sich mikrokrystallinisch ab, wenn die mit

Natronlauge neutralisierte wässrige Auflösung der Säure mit einer nicht zu konzentrierten Kupfersulfatlösung versetzt wird, welche zuvor, um sie von anhängender Schwefelsäure zu befreien, mit basischem, kohlensaurem Kupferkarbonat digeriert war.

Es ist von meergrüner Farbe, unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in salzsäurehaltigem Wasser.

Kupferbestimmung:

0,1958 gr Substanz ergaben 0,0550 gr Cu O = 0,04386 Cu

für $C_6H_2(CH_3)_3O\text{-}P\begin{matrix}\diagup O\\ =O>\\ \diagdown O\end{matrix}Cu.$

Berechnet:	Gefunden:
22,74 % Cu.	22,40 % Cu.

Dipseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3O\diagdown\\ C_6H_2(CH_3)_3O\diagup\end{matrix}P\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH.\end{matrix}$$

Ich löste ein beliebiges Quantum sekundäres Pseudocumenol O-Oxychlorphosphin unter Erwärmen und längerem Schütteln in Natronlauge. Auf Zusatz von Salzsäure entstand eine milchige Trübung und ölige Abscheidung der Säure, die in Äther aufgenommen wurde. Die ätherische Lösung wurde dann bis zur Entfernung der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen und im Scheidetrichter abgehoben. Nach dem Absaugen des Äthers im Exsikkator hinterblieb eine ölige, doch immerhin etwas krystallinische Masse, die wieder in Äther gelöst, nach dem zweiten Absaugen bereits schöne, jedoch nicht ganz reine

Blättchen hinterliess. Dieselben wurden nun auf Thonplatten getrocknet und nochmals in wasserfreiem Äther gelöst; beim Stehenlassen der ätherischen Lösung an der Luft erhielt ich die Säure in schönen, glänzend weissen Krystallblättchen. Sie schmilzt bei 80° C., ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, schwer löslich in Wasser.

Phosphorbestimmung:

0,2306 gr Substanz ergaben 0,0762 gr $Mg_2P_2O_7$ = 0,021281 P. Für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2POOH$.

Berechnet:	Gefunden:
9,28 % P.	9,22 % P.

Das Silbersalz der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 = P\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OAg\end{matrix}$$

erhielt ich auf folgende Weise:

Ich neutralisierte die wässrige Auflösung der Säure mit einigen Tropfen chlorfreier Natronlauge und fügte sie einer neutraler Silbernitratlösung hinzu. Das Silbersalz fiel als voluminöse, weisse, flockige Masse aus und wurde zur Entfernung des überschüssigen Silbernitrats gewaschen und schnell getrocknet. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol.

Silberbestimmung:

0,1551 gr Substanz ergaben 0,0501 AgCl = 0,037705 Ag.

Für $(C_6H_2(CH_3)_3O)P\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OAg\end{matrix}$

Berechnet:	Gefunden:
24,48 % Ag.	24,31 % Ag.

Diäthylester der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.

Die Bildung desselben verlief im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2 + 2\,C_2H_5.OH = 2\,HCl +$$

$$C_6H_2(CH_3)_3O - P \begin{cases} OC_2H_5 \\ = O \\ OC_2H_5. \end{cases}$$

Zur Darstellung liess ich zwei Moleküle wasserfreien Äthylalkohol auf ein Mol. primäres O-Oxychlorphosphin einwirken. Die Reaktion trat unter lebhafter Erwärmung und Salzsäureentwicklung ein. Um die überschüssige Salzsäure zu entfernen, wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der ölartig abgeschiedene Ester in Äther aufgenommen und die ätherische Schicht bis zur Entfernung der Chlorreaktion mit Wasser gewaschen. Die ätherische Lösung trocknete ich hierauf mit frisch ausgeglühtem Kaliumcarbonat und destillierte im Vakuum.

Bei einem Druck von 20 mm und einer Temperatur von 188° C. ging der Ester konstant über.

Sein spec. Gewicht beträgt bei 15° C. = 1,1022.

Er ist beständig gegen konz. Salzsäure wie Natronlauge und mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1693 gr Substanz ergaben:

0,3548 CO_2 entsprechend 0,096763 C

0,1200 H_2O „ 0,013333 H

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(OC_2H_5)_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 57,35 %.	C = 57,15 %.
H = 7,72 %.	H = 7,87 %.

Äthylester der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 = P\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}.$$

Denselben erhielt ich durch Einwirkung von 1 Mol. trocknem Natriumäthylat auf eine Lösung eines Moleküls der sekundären Verbindung.

Die Reaktion vollzog sich unter Erwärmen und Abscheidung von Chlornatrium nach folgender Gleichung:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2:P\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown \boxed{Cl\ Na}C_2H_5O\end{matrix} = NaCl$$

$$+ (C_6H_2(CH_3)_3O)_2:P\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown OC_2H_5\end{matrix}$$

Zur Entfernung des gebildeten Chlornatriums wurde das Reaktionsprodukt in Wasser gegossen, der sich abscheidende Ester in Äther aufgenommen und die ätherische Lösung wiederholt mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen mit frisch geglühtem Kaliumcarbonat und Verdunsten des Äthers hinterblieb ein gelbliches Öl, in welchem sich nach längerem Stehenlassen an der Luft kleine Krystallnadeln zeigten.

In seinen Löslichkeitsverhältnissen ist der Ester analog dem Diäthylester der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2152 gr Substanz ergaben:

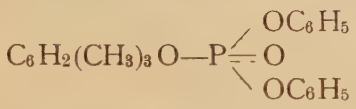
0,5240 CO_2 entsprechend 0,142909 C

0,1422 H_2O „ 0,01580 H

für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PO(OC_2H_5)$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 66,29 %.	C = 66,40 %.
H = 7,45 %.	H = 7,34 %.

Diphenolester der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.



Ebenso leicht liessen sich nach dieser letzten Methode die Phenolester herstellen. Um zu obigem Diphenolester zu gelangen, liess ich auf 2 Mol. Phenolnatrium, die in wasserfreiem Xylol suspendiert waren, 1 Mol. primäres O-Oxychlorphosphin einwirken. Unter lebhafter Erwärmung und Abscheidung von Chlornatrium ging die Reaktion vor sich; zur Vollendung derselben erhitzte ich noch 15 Minuten gelinde am Rückflusskühler, filtrierte dann vom Chlornatrium ab und fraktionierte im Vakuum.

Bei 14 mm Druck und 246° C. ging ein öliges, dünnflüssiges Liquidum über, welches qualitativ untersucht Abwesenheit von Chlor und Anwesenheit von Phenol zeigte. Der Ester ist löslich in Äther, Al-

kohol und Chloroform; sein spec. Gewicht ist bei 17^0 C. = 1,1370.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,3134 gr Substanz ergaben:

0,7891 gr CO_2 entsprechend 0,215209 C

0,1642 gr H_2O „ 0,018244 H

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(OC_6H_5)_2$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,47 %.	C = 68,66 %.
H = 5,70 %.	H = 5,82 %.

Phenolester der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$\begin{matrix} C_6H_2(CH_3)_3O \diagdown \\ C_6H_2(CH_3)_3O \diagup \end{matrix} P \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OC_2H_5. \end{matrix}$$

Bei Einwirkung eines Moleküls Phenolnatrium, in wasserfreiem Xylol suspendiert, auf ein Mol. sekundäres O-Oxychlorphosphin erhielt ich entsprechend folgender Gleichung:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2POCl + C_6H_5ONa = NaCl$$

$$+ (C_6H_2(CH_3)_3O)_2 = P \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown OC_6H_5 \end{matrix}$$

den Phenolester der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure. Nachdem das Chlornatrium abfiltriert war, wurde die Xylollösung der Destillation im Vakuum unterzogen, wobei unter einem Druck von 11 mm und 275^0 C. der Ester überging. Er ist etwas gelblich und dickflüssig; sein spec. Gewicht beträgt bei 15^0 C. = 1,1483. In Äther, Alkohol, Chloroform ist er in jedem Verhältnis mischbar.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,1264 gr Substanz ergaben:

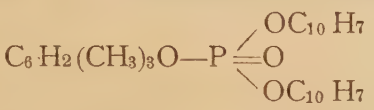
0,3266 gr CO_2 entsprechend 0,089072 C

0,0785 gr H_2O „ 0,008722 H

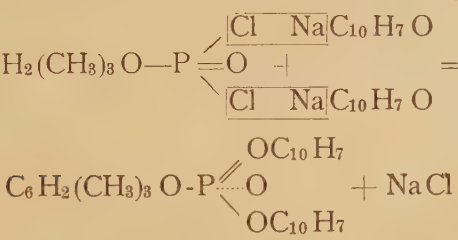
für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PO(OC_6H_5)$.

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,24 %.	C = 70,46 %.
H = 6,58 %.	H = 6,90 %.

β-Naphtolester der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.



Zwei Moleküle β-Naphtolnatrium liess ich in ätherischer Lösung am Rückflusskühler auf ein Molekül primäres O-Oxychlorphosphin einwirken. Die Reaktion vollzog sich in kurzer Zeit unter Abscheidung von Chlornatrium nach folgender Gleichung:



Die vom abgeschiedenen Chlornatrium filtrierte Lösung unterzog ich zur Reindarstellung des Naphtolesters der Destillation im Vakuum, wobei eine zähe, braune Masse resultierte, die aber auf Zusatz von

wasserfreiem kalten Äther weisse, voluminöse Krystalle abschied. Dieselben lösten sich in warmem Äther wie Alkohol und ergaben daraus unkrystallisiert den Ester in rein weissen schönen Krystallblättchen.

Derselbe schmilzt bei 81,5° C., ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0,2260 gr Substanz ergaben:

0,6204 gr CO_2 entsprechend 0,16920 C

0,1078 gr H_2O „ 0,011977 H

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(OC_{10}H_7)_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 74,35 %.	C = 74,86 %.
H = 5,34 %.	H = 5,29 %.

Stickstoffhaltige Derivate

der Pseudocumenol O-Oxychlorphosphine sind sehr beständige, gut krystallisierende Körper. In eingehender Weise hat Hofmann[1] eine grössere Anzahl von denen des Parakresols dargestellt und beschrieben.

Kunz[2] erhielt die Dihydrazide der α- und β-Naphtol-O-Phosphinsäuren.

[1] Dissertation Rostock 1895.

[2] Dissertation Rostock 1894.

Stokes[1] das Diamid der Phenol O-Phosphinsäure.

Anilid der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$C_6H_2(CH_3)_3\,OP\begin{cases}NHC_6H_5\\ =O\\ NHC_6H_5.\end{cases}$$

Um die beiden Chloratome des primären O-Oxychlorphosphins durch zwei Reste des Anilins zu ersetzen, liess ich auf ein Molekül des Dichlorids 4 Moleküle frisch destilliertes Anilin einwirken. Die Reaktion verlief unter starker Erwärmung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_8\,OPOCl_2 + 4\,C_6H_5NH_2 =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3\,OPO\,(NHC_6H_5)_2 + (C_6H_5NH_2HCl)_2.$$

Ich wandte keine Lösungsmittel an, sondern verrieb die Substanzen allmählich und unter Abkühlung direkt in der Schale. Bei der Darstellung des Anilids wurde die Masse zuerst dickflüssig, erstarrte jedoch nach einigem Stehen zu einem Brei, welcher zu einem trocknen Pulver gerieben werden konnte. Dieses schüttete ich zur Entfernung des salzsauren Anilins in warmes Wasser und erneuerte dieses, bis keine Chlorreaktion erfolgte. Das Anilid wurde alsdann getrocknet und krystallisierte aus Alkohol in weissen Blättchen.

Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und schmilzt bei 134° C.

---

[1] Berichte 27. 565.

Stickstoffbestimmung:

0,2476 gr Substanz ergaben bei 19° C. und 764 mm Bamometerstand 16,1 ccm N

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(NHC_6H_5)_2$.

Berechnet:	Gefunden:
7,65 % N.	7,51 % N.

Dihydrazid der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.

$C_6H_2(CH_3)_3OPO(NH.NHC_6H_5)_2$.

In analoger Weise liess ich vier Moleküle frisches destilliertes Phenylhydrazin auf 1 Mol. primäres O-Oxychlorphosphin einwirken. Nach Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins löste ich das Dihydrazid in heissem Alkohol auf, aus dem es beim Erkalten als voluminöse, weisse Krystallmasse ausschied. Abfiltriert und auf Thonplatten getrocknet, schmolz es bei 202° C., war unlöslich in Wasser, Äther, Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform.

Stickstoffbestimmung:

0,1627 gr Substanz ergaben bei 23° C. und 761 mm Barometerstand = 20,6 ccm N

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(NHNHC_6H_5)_2$

Berechnet:	Gefunden:
14,14 % N.	14,28 % N.

Monohydrazid der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 = P\begin{cases} NH.NHC_6H_5 \\ O. \end{cases}$$

Ebenso wie im primären, so lässt sich auch im sekundären O-Oxychlorphosphin das Chloratom durch den Rest des Phenylhydrazins ersetzen.

Die Einwirkung wurde ohne Lösungsmittel unter Abkühlung und tropfenweisem Zusatz der sekundären Verbindung ausgeführt und verlief im Sinne folgender. Gleichung:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2POCl + (NH_2.NHC_6H_5)_2 =$$

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 = P\begin{cases} NHNHC_6H_5 \\ O \end{cases} + NH_2.NHC_6H_5HCl_3$$

Der zuerst entstehende weisse Brei erstarrte allmählich und wurde bis zur Entfernung des salzsauren Phenylhydrazins mit Wasser gewaschen. Das als amorphe Masse zurückbleibende Hydrazid wurde abfiltriert, getrocknet und aus heissem absoluten Alkohol umkrystallisiert.

Es bildet rein weisse, glänzende, sehr voluminöse Blättchen, die bei 165° C. schmelzen, unlöslich in Wasser, Äther und Benzol, löslich in Alkohol und Chloroform sind.

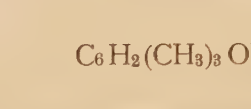
Stickstoffbestimmung:

0,1912 gr Substanz ergaben bei 25° C. und 763 mm Barometerstand = 11,5 ccm N

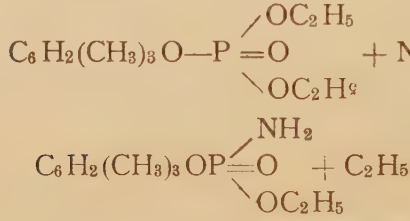
für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PONH.NHC_6H_5$.

Berechnet:	Gefunden:
6,60 % N.	6,73 % N.

Monoamid des Äthylesters der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.



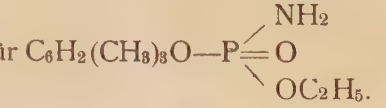
Eine frisch bereitete Menge Diäthylesters der Pseudocumenol O-Phosphinsäure wurde mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak übergossen. Die Reaktion trat in der Weise ein, dass eine Oxäthylgruppe OC_2H_5 durch die Amidogruppe NH_2 ersetzt wurde, entsprechend der Gleichung:



Zur Entfernung des bei der Darstellung gebildeten Chlorammoniums wurde das Reaktionsprodukt in kaltes Wasser gegossen und wiederholt damit gewaschen. Das Monoamid als sehr schwer löslich in kaltem Wasser blieb zurück, und wurde nach dem Trocknen auf Thonplatten, in warmem absoluten Alkohol gelöst, aus dem es in prachtvollen, weissen Krystallnadeln auskrystallisierte. Es ist unlöslich in Äther, sehr schwer löslich in kaltem, leicht in warmem Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform und schmilzt bei 146° C.

Stickstoffbestimmung:

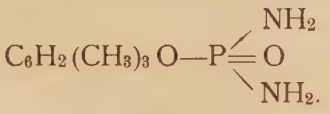
0,1700 gr Substanz ergaben bei 15° C. und 762 mm Barometerstand = 8,6 ccm N



für $C_6H_2(CH_3)_3O—P(=O)(NH_2)(OC_2H_5)$.

Berechnet:	Gefunden:
5,76 % N.	5,87 % N.

Diamid der Pseudocumenol O-Phosphinsäure.



$C_6H_2(CH_3)_3O—P(=O)(NH_2)(NH_2)$.

Zur Darstellung liess ich eine beliebige Menge primäres O-Oxychlorphosphin in kleinen Mengen in überschüssiges sog. doppeltes Ammoniak fliessen. Unter äusserst lebhafter Reaktion erfolgte die Spaltung nach der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2 + 4\,NH_2H. =$$
$$2\,NH_4Cl + C_6H_2(CH_3)_3OPO(NH_2)_2.$$

Zur Entfernung des gebildeten Chlorammoniums wurde das Reaktionsprodukt mit Wasser, in dem das Diamid unlöslich ist, gewaschen, dieses dann abfiltriert, auf Thonplatten getrocknet und aus heissem, absoluten Alkohol umkrystallisiert. Das Diamid bildet schöne, glänzend weisse Krystalle, die löslich in Alkohol und Chloroform, unöslich in Wasser und Äther sind.

Der Schmelzpunkt liegt bei 179° C.

Stickstoffbestimmung:

0,2220 gr Substanz ergaben bei 24° C. und 761 mm Barometerstand = 25,5 ccm N

für $C_6H_2(CH_3)_3OPO(NH_2)_2$.

Berechnet:	Gefunden:
13,08 % N.	12,89 % N.

Amid der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure.

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 - P\begin{matrix}=O\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Bei Einwirkung von überschüssigem alkoholischem Ammoniak auf den Äthylester der Dipseudocumenol O-Phosphinsäure vollzieht sich die Reaktion folgendermassen:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 : P\begin{matrix}\diagup OC_2H_5\\ \diagdown O\end{matrix} + NH_2H =$$

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2 : P\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown O\end{matrix} + C_2H_5OH.$$

Beim Eingiessen in Wasser scheidet sich das Amid, als darin völlig unlöslich aus: dasselbe wurde abfiltriert, auf Thonplatten getrocknet und aus heissem, absoluten Alkohol umkrystallisiert.

Das Amid bildet schöne, weisse Krystalle, die bei 169° C. schmelzen, unlöslich in Wasser und Äther, löslich in Alkohol und Chloroform sind.

Stickstoffbestimmung:

0,3080 gr Substanz ergaben bei 24° C. und 763 mm Barometerstand 11,8 ccm N

für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PONH_2$.

Berechnet:	Gefunden:
4,20 %	4,31 % N.

II. Über O-Chlorphosphine des Pseudocumenols.

Primäres Pseudocumenol O-Chlorphosphin.

$$C_6H_2(CH_3)_3O—P\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}$$

Die Erfahrungen, welche Noak[1] bei der Darstellung der Phenol O-Chlorphosphine gemacht hatte, bewogen mich, nicht molekulare Mengen zu nehmen, sondern zwei Moleküle Phosphortrichlorid.

Der Theorie nach verläuft die Reaktion nach folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_2OH + PCl_3 = C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2 + HCl.$$

13 gr Pseudocumenol wurden in kleinen Mengen (2—3 gr) in 26 gr Phosphortrichlorid gelöst; nach kurzer Zeit trat ohne jede Wärmeentwicklung die Reaktion unter Entweichen von Salzsäuregas ein und wurde zur Vollendung im Kolben am Rückflusskühler, der mit einem Chlorcalciumrohre versehen war, im Ölbade auf 120° C. 15 Stunden lang erwärmt. Das Reaktionsprodukt unterwarf ich der Destillation im Vakuum und erhielt, nachdem unwesentliche Mengen Phosphortrichlorid übergegangen waren, bei 14 mm Druck zwischen 135—137° C. ein einheitliches

[1] Annalen 218. 92.

Destillat. Dasselbe bildete reines Pseudocumenol O-Chlorphosphin und stellte eine klare, farblose, lichtbrechende, ölige Flüssigkeit dar. Das spec. Gewicht betrug bei 16^0 C. = 1,2390.

Chlorbestimmung:

0,4050 gr Substanz ergaben 0,4938 gr AgCl = 0,122153 Cl für $C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
29,95 % Cl.	30,16 % Cl.

Das primäre O-Chlorphosphin ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform. Es bildet mit Alkoholen Ester z. B.

$$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2 + 2\,C_2H_5OH =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3OP(OC_2H_5)_2 + 2\,HCl,$$

und zersetzt sich mit Wasser in Pseudocumenol, phosphorige Säure und Salzsäure entsprechend der Formel:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2 + 3\,H_2O =$$
$$C_6H_2(CH_3)_3OH + H_3PO_3 + 2\,HCl.$$

Secundäres Pseudocumenol O-Chlorphosphin.

$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PCl$.

Analog der Darstellungsweise sekundärer O-Oxychlorphosphine gelangte ich durch Einwirkung eines Moleküls Pseudocumenol auf ein Molekül primäres O-Chlorphosphin nach der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2 + C_6H_2(CH_3)_3OH =$$
$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PCl + HCl$$

auch zum sekundären O-Chlorphosphin. Ich erhitzte die berechneten Mengen drei Stunden auf 120° C. im Ölbade am Rückflusskühler. Die Salzsäureentwicklung, welche besonders im Anfange ziemlich heftig auftrat, war beendet und das Reaktionsprodukt wurde der Destillation im Vakuum unterzogen. Bei 16 mm Druck ging zwischen 220—224° C. ein einheitliches, wasserhelles Liquidum über, welches das secundäre O-Chlorphosphin darstellte.

Die sekundäre Verbindung zeichnet sich durch grosse Unbeständigkeit aus. Sie ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform, giebt mit Alkoholen Ester und zersetzt sich mit Wasser in Pseudocumenol, phosphorige Säure und Salzsäure.

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_2PCl + 3\,HOH =$$
$$2\,C_6H_2(CH_3)_3OH + H_3PO_3 + HCl.$$

Das spec. Gewicht betrug bei 17° C. = 1,1301.

Chlorbestimmung:

I. 0,3642 gr Substanz ergaben 0,1497 AgCl = 0,037033 Cl

II. 0,4070 gr Substanz ergaben 0,1938 AgCl = 0,047944 Cl

für $(C_5H_2(CH_3)_3O)_2PCl$.

Berechnet:	Gefunden:
10,54 % Cl.	I. 10,17 % Cl.
	II. 10,27 % Cl.

Tertiäres Pseudocumenol O-Phosphin.

$$C_6H_2(CH_3)_3O\diagdown$$
$$C_6H_2(CH_3)_3O—P.$$
$$C_6H_2(CH_3)_3O\diagup$$

Um zum tertiären O-Phosphin zu gelangen, liess ich im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2 + 2\,C_6H_2(CH_3)_3OH - (C_6H_2(CH_3)_3O)_3P + 2\,HCl$$

zwei Moleküle Pseudocumenol auf ein Mol. primäres O-Chlorphosphin am Rückflusskühler im Ölbade bei 120° C., zwei Stunden lang einwirken. Die äusserst lebhafte Reaktion und Salzsäureentwicklung liess nach, ich steigerte nun noch die Temperatur des Ölbades auf 160° C. und erhitzte drei Stunden weiter. Das Produkt fraktionierte ich im Vakuum, wobei zuerst kleine Mengen unveränderten Pseudocumenols übergingen und dann zwischen 270—274° C. und 16 mm Druck eine chlorfreie, fast wasserhelle, dicke Flüssigkeit. Diese, das tertiäre O-Phosphin des Pseudocumenols, mischt sich in jedem Verhältnis mit Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform, zersetzt sich mit Wasser nicht sofort, jedoch beim Kochen in Pseudocumenol und phosphorige Säure entsprechend der Gleichung:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_3\equiv P + 3\,HOH = H_3PO_3 + 3\,C_6H_2(CH_3)_3OH.$$

Sein spec. Gewicht beträgt bei 17° C. = 1,0970.

Phosphorbestimmung:

0,5400 gr Substanz ergaben 0,1435 gr $Mg_2P_2O_7$, entsprechend 0,040076 P für $(C_6H_2(CH_3)_3O)_3P$.

Berechnet:	Gefunden:
7,11 % P.	7,42 % P.

Schwefel- und Chloradditionsprodukte des primären Pseudocumenol O-Chlorphosphins.

Anschütz und Emery[1] wie Hofmann[2] zeigten, dass der Phosphor im Phenol-O-Chlorphosphin wie im Parakresol O-Chlorphosphin Chlor addieren kann. In ähnlicher Weise gelang es auch mir ein Tetrachlorid des Pseudocumenol O-Chlorphosphins darzustellen, jedoch hatte ich ebenso wie Anschütz und Hofmann infolge seiner grossen hygroskopischen Eigenschaften hei der Reindarstellung wie bei der Analyse des Körpers Schwierigkeiten zu überwinden.

In einfacherer Weise erfolgte jedoch die Addition von Schwefel unter Bildung eines Sulfochlorides.

Entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_2(CH_3)_3O\text{-}P\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + S = C_6H_2)CH_3)_3OP\begin{matrix}Cl\\S\\Cl\end{matrix}$$

wurden 6,9 gr primäres Pseudocumenol O-Chlorphosphin und 1,1 gr Schwefel, (0,2 mehr als die be-

[1] Annalen 239. 312.
[2] Dissertation Rostock 1895.

rechnete Menge) in einem Schiessrohre eingeschlossen und 6 Stunden lang bei 150° C. im Ofen erhitzt. Das flüssige Reaktionsprodukt wurde im Vakuum destilliert, wobei unter einem Druck von 16 mm zwischen 158—162° C. eine einheitliche, gelbe Flüssigkeit überging, die sich als das gesuchte Sulfochlorid erwies.

Schwefelbestimmung.

0,4938 gr Substanz ergaben 0,4410 $BaSO_4$ entsprechend 0,060566 gr. S.

für $C_6H_2(CH_3)_3OPSCl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
11,89 % S.	12,26 % S.

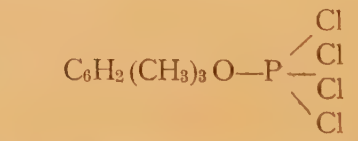
Chlorbestimmung:

0,3030 gr Substanz ergaben 0,3190 AgCl entsprechend 0,078916 gr Cl.

für $C_6H_2(CH_3)_3OPSCl_2$.

Berechnet:	Gefunden:
26,39 % Cl.	26,04 % Cl.

Um zu der Verbindung:



zu gelangen, leitete ich wohl getrocknetes Chlorgas direkt in das primäre Pseudocumenol O-Chlorphosphin ein; infolge stärkerer Erwärmung kühlte ich mit Eiswasser. Unter öfterem Durchrühren erstarrte nach

kurzer Zeit die ganze Masse zu einem dicken Brei, aus welchem sich auf Zusatz von Äther weisse Krystalle ausschieden, die sich jedoch beim Liegen an der atmosphärischen Luft sofort zersetzten. Eine quantitative Chlorbestimmung war deshalb mit Schwierigkeiten verknüpft; ich führte sie derart aus, dass ich in ein abgewogenes Wägegläschen die von der Mutterlauge befreiten Krystalle mit etwas Äther hineinbrachte, den Äther im Exsikkator verdunstete und wog.

0,7866 gr Substanz ergaben 1,2452 gr AgCl; für $C_6H_2(CH_3)_3OPCl_4$.

Berechnet:	Gefunden:
46,10 % Cl.	39,16 % Cl.

Wenn auch ein erhebliches Minus an Chlor für das Tetrachlorid vorlag, so gab das gefundene Plus an Chlor den Dichlorid gegenüber, den Anhalt zu oben erwähnter Annahme.

Um einen weiteren Beweis dafür zu liefern, dass ein Tetrachlorid vorlag, leitete ich gut getrocknete schweflige Säure zu den beschriebenen Körper. Derselbe wurde dadurch flüssig, und das erhaltene Reaktionsprodukt der Destillation im Vakuum unterzogen.

Der Theorie nach müsste unter Zugrundelegung folgender Gleichung diese Reaktion vor sich gehen:

$$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_4 + SO_2 = C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2 + SOCl_2.$$

Obwohl es mir nun nicht gelang, für das primäre Pseudocumenol O-Oxychlorphosphin einen kon-

stanten Siedepunkt zu erhalten — das Resultat der Destillation ergab bei 23 mm Druck unter fortwährendem Steigen des Thermometers bis 270° C. ein zuerst dünnflüssiges, bei höherer Temperatur dickeres Liquidum — so war es mir möglich, aus dem Destillat die Pseudocumenol O-Phosphinsäure zu isolieren. Der Weg, auf welchem ich dazu gelangte, war folgender:

Das ganze Destillat versetzte ich mit ein wenig Wasser und erwärmte gelinde. Unter Salzsäureentwicklung und ziemlich heftiger Erwärmung schied sich die Säure ölig am Boden ab. Ich entfernte nun das darüber befindliche Wasser, nahm die Säure in Äther auf, schüttelte die ätherische Lösung solange mit Wasser, bis dieses keine Chlorreaktion zeigte, trocknete erstere mit Chlorcalcium und liess sie verdunsten. Es hinterblieben schöne Kryställchen, die ich von anhaftender Mutterlauge durch Waschen mit Benzol befreite, — in Benzol ist die Säure unlöslich — und auf Thonplatten trocknete. Die Löslichkeit in Wasser, saure Reaktion, Anwesenheit von Phosphor und der zwischen 159—160° C. liegende Schmelzpunkt bewiesen, dass in der That die Pseudocumenol O-Phosphinsäure vorlag.

Tripseudocumenolmethylphosphoniumjodid.

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)_3 \equiv P \begin{matrix} CH_3 \\ J. \end{matrix}$$

Einen weiteren Beweis für die Überführung des 3-wertigen Phosphors in seinen Maximalwert erbrachte

ich durch Anlagerung von Jodmethyl an das tertiäre Pseudocumenol O-Phosphin. Dieses wurde mit einem Überschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 12 Stunden im Wasserbade erhitzt, und das braune Reaktionsprodukt mit wasserfreiem Äther zur Entfernung der event. noch vorhandenen beiden Einwirkungsprodukte wiederholt gewaschen. Nach Verdunstung des Äthers im Exsikkator hinterblieb ein im Äther unlösliches, dickes, rotbraunes Öl — das Tripseudocumenolmethylphosphoniumjodid. Die Anlagerung erfolgte durch Spaltung von Jodmethyl entsprechend folgender Gleichung:

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)\equiv P + CH_3J =$$

$$(C_6H_2(CH_3)_3O)\equiv P\begin{matrix}CH_3\\J.\end{matrix}$$

Methylphosphinsäurepseudocumenolester.

Das Verhalten der oben angeführten Phosphoniumverbindung gegen verdünnte Natronlauge ist von besonderem Interesse. Die Verbindung wird auf diese Weise gespalten und zwar in Methylphosphinsäurepseudocumenolester, Pseudocumenol und Jodnatrium nach der Formel:

$$\begin{matrix}C_6H_2(CH_3)_3O\\C_6H_2(CH_3)_3O\\C_6H_2(CH_3)_3O\end{matrix}\!\!>P\!<\!\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix} + NaOH =$$

$$NaJ + C_6H_2(CH_3)_3OH + O = P\!<\!\begin{matrix}CH_3\\OC_6H_2(CH_3)_3\\C_6OH_2(CH_3)_3.\end{matrix}$$

Der Ester schied sich nach gelindem Erwärmen des Phosphoniumjodids mit Natronlauge und mehrstündigem Stehenlassen in der Kälte, sofort krystallinisch ab und konnte gut ausgewaschen, abfiltriert und auf Thonplatten getrocknet werden. Er schmilzt zwischen 79—80° C., ist löslich in Äther, Benzol, Chloroform und lässt sich aus Äther in schönen, etwas gelblichen Krystallen gut umkrystallisieren. Zum Nachweis des Pseudocumenols wurde das Filtrat der Säure mit Salzsäure übersättigt, wodurch sich Pseudocumenol milchig trübe abschied; das ausgeschiedene Jod wurde mit Natriumthiosulfat entfernt, das Pseudocumenol dann in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung im Scheidetrichter abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und im Exsikkator abgesaugt. Die Krystallform, der Geruch und der Schmelzpunkt zeigten, dass Pseudocumenol vorlag.

Kohlenwasserstoffbestimmung:
für $O = PCH_3(OC_6H_2(CH_3)_3)_2$.

I. 0,1408 gr Substanz ergaben:
0,3576 gr CO_2 entsprechend 0,097527 C
0,0956 gr H_2O „ 0,010622 H.

II. 0,1902 gr Substanz ergaben:
0,4820 gr CO_2 entsprechend 0,131454 C
0,1338 gr H_2O „ 0,014866 H.

Berechnet:	Gefunden:
C = 68,67 %.	I. C = 69,26 %.
H = 7,53 %.	H = 7,54 %.
	II. C = 69,11 %.
	H = 7,81 %.

Tabellarische Übersicht

von O-Chlorphosphinen und O-Oxychlorphosphinen des Phenols, Parakresols und Pseudocumenols, welche mit der Zunahme ihrer Molekulargewichte eine Abnahme der specifischen Gewichte zeigen.

Phenol-Derivate:

Formel	Molekular-gewicht	Specifisches Gewicht
$C_6H_5OPCl_2$	195	1,348
$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!PCl$	252,5	1,184
$\begin{matrix} C_6H_5O \\ C_6H_5O \\ C_6H_5O \end{matrix}\!\!>\!P$	310	1,184

Parakresol- und Pseudocumenol-Derivate:

Formel	Molekulargewicht	Spezifisches Gewicht	Formel	olekulargewicht	Spezifisches Gewicht
$C_6H_4(CH_3)OPCl_2$	209	1,2991	$C_6H_2(CH_3)_3OPCl_2$	237	1,2390
$C_6H_4(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O$ >PCl	280,5	1,1894	$C_6H_2(CH_3)_3O$ $C_6H_2(CH_3)_3O$ >PCl	336,5	1,1301
$C_6H_4(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O$ —P $C_6H_4(CH_3)O$	352	1,1320	$C_6H_2(CH_3)_3O$ $C_6H_2(CH_3)_3O$ —P $C_6H_2(CH_3)_3O$	436	1,0970
$C_6H_4(CH_3)OPOCl_2$	225	1,3601	$C_6H_2(CH_3)_3OPOCl_2$	253	1,2865
$C_6H_4(CH_3)O$ $C_6H_4(CH_3)O$ >POCl	296,5	1,3068	$C_6H_2(CH_3)_3O$ $C_6H_2(CH_3)_3O$ >POCl	352,5	1,1839

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Landesuniversität zu Rostock auf Veranlassung und Leitung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis zur Ausführung gebracht.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für sein mir bewiesenes Wohlwollen und die mir jederzeit bereitwilligst gewährte Belehrung und Unterstützung meinen lebhaften und herzlichsten Dank auszusprechen.